

# 仿生超滑表面对Al基体微生物腐蚀防护性能与机制研究

孙士美<sup>1,2</sup> 王鹏<sup>1</sup> 张盾<sup>1</sup>

1. 中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室 青岛 266071;

2. 中国科学院大学 北京 100039

**摘要:**采用电化学刻蚀-表面修饰-全氟聚醚油注入三步法在模板材料纯Al表面制备了仿猪笼草超滑表面,研究了仿生超滑表面对典型腐蚀微生物-硫酸盐还原菌的附着及所致腐蚀的影响。结果表明,仿生超滑表面在静态和动态环境均可明显抑制硫酸盐还原菌的附着,这主要是由于仿生超滑表面作为一种“类液体”表面,无法为细菌的附着提供锚点。同时,全氟聚醚油可通过阻止腐蚀性介质向基体的渗入,抑制基底Al的腐蚀过程。该研究的开展可为海洋微生物腐蚀防护材料的开发提供理论依据和模型。

**关键词:**海洋环境 微生物腐蚀 仿生超滑表面 硫酸盐还原菌 Al

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2016)01-0001-08

## Fabrication of Slippery Liquid-infused Porous Surface and Its Inhibition Effect on Microbiologically Influenced Corrosion of Aluminum

SUN Shimei<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, ZHANG Dun<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

**Abstract:** Microbiologically influenced corrosion (MIC) is an important corrosion form in marine environment. The development of novel technology for MIC inhibition is of great significance for the utilization of marine source. In this research, a three-step procedure, including electrochemical etching, surface modification, and infusion of lubricant, was utilized to fabricate slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) over Al. The effect of SLIPS on the adherence of sulfate reducing bacteria (SRB) and the SRB induced corrosion was studied. It was found that the SLIPS can inhibit the SRB adherence for the liquid-like property of SLIPS, which hardly provides anchors for the SRB adherence. Furthermore, the lubricant layer existed over aluminum substrate can inhibit the penetration of corrosive medium, and thus provide an effective barrier between corrosive medium and Al-substrate. The as-fabricated SLIPS can maintain high stability in both static and dynamic seawater with SRB. This research will provide a sound reference for developing a novel method for MIC protection.

定稿日期: 2015-09-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643304)和国家自然科学基金重点项目 (51131008) 资助

作者简介: 孙士美, 女, 1989年生, 硕士生

通讯作者: 张盾, E-mail: zhangdun@qdio.ac.cn, 研究方向为海洋腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.234

**Key words:** marine environment, microbiologically influenced corrosion, slippery liquid infused surface, sulfate reducing bacteria, Al

## 1 前言

海洋中含有大量的微生物,对于浸入到海水中的工程设施而言,在短时间内,其表面便会附着并繁殖大量微生物,进而促进材料的腐蚀过程,对海洋设施的功能和寿命产生不利影响<sup>[1,2]</sup>。据估计,全世界每年因微生物腐蚀所致经济损失达300~500亿美元<sup>[3]</sup>。其中,由硫酸盐还原菌引起的腐蚀最为严重,约占微生物总腐蚀的50%<sup>[4,5]</sup>。因此,海洋微生物腐蚀防护技术亟待开发。

附着在材料表面的微生物在生长代谢过程中产生大量胞外多聚物,进而在表面形成生物膜。由于生物膜的覆盖,材料表面氧的浓度和pH值会发生变化,从而诱导局部腐蚀的发生。尤其对于硫酸盐还原菌而言,其代谢产生的硫离子会进一步加速金属基体的腐蚀。因此,微生物腐蚀的发生与微生物的附着有直接或者间接的关系<sup>[6]</sup>。如何抑制微生物在材料表面的附着是解决海洋微生物腐蚀的途径之一。传统的微生物腐蚀控制方法是使用杀菌剂或者防污涂料,但杀菌剂及防污涂料释放的毒性物质严重威胁着海洋生态环境,因此,开发环境友好的微生物腐蚀防护技术成为研究人员关注的热点。

猪笼草是生长在热带环境中的一种生物,它有一个特殊的器官-捕虫笼,其作用是“捕食”昆虫作为自身的养料。其捕食策略是在捕虫笼内分泌蜜液等芳香物质吸引昆虫进入其开口处,由于捕虫笼内表面极其光滑,停留在表面的昆虫很容易滑落进囊中,并被分泌的消化液消化。基于该生物表面特性及微观结构的启发,美国研究人员将油相物质填充于粗糙多孔的基底上,获得了仿猪笼草超滑表面。这种表面对几乎所有的液滴呈现很小的接触角滞后角,且具有很好的自修复能力,在自清洁等领域具有极高的应用价值<sup>[7]</sup>。现有研究证实,仿生超滑表面对微生物附着有明显的抑制作用,例如,Epstein等<sup>[8]</sup>证实以聚四氟乙烯作为基底制成的超滑表面能够防止绿脓假单胞菌、金黄色葡萄球菌等多种微生物膜的形成。Xiao等<sup>[9]</sup>证实仿生超滑表面可抑制海洋中孢子和介虫的附着。从理论上分析,仿生超滑表面可能会通过抑制腐蚀微生物的附着,进而对基体材料起到微生物腐蚀防护作用,但其可行性还需进一步研究和证实。

本研究以金属铝为模板材料,采用三步法在材料表面制备了仿生超滑表面,并以硫酸盐还原菌为

腐蚀微生物,研究了超滑表面对硫酸盐还原菌附着以及所致腐蚀的影响,探讨了仿生超滑表面的微生物腐蚀防护机制。该技术可扩展至其他海洋工程材料上,该研究的开展为海洋微生物腐蚀防护材料的开发提供理论依据和技术支持。

## 2 实验方法

本研究中所用高纯铝(>99.99质量分数,%)购自北京翠铂林有色金属技术开发中心。1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDS)购自美国Sigma-Aldrich公司。全氟聚醚油(FX-5200)购自瑞士莱赛特Nascent润滑剂公司。其他试剂包括氯化钠(分析纯)、乙醇(分析纯)等均购自国药集团化学试剂有限公司。实验所用天然海水取自青岛汇泉湾。

稳定的仿生超滑表面的制备需满足三个条件<sup>[10]</sup>,本研究采用表面电化学刻蚀-低表面能物质修饰-全氟聚醚油注入三步法在铝表面制备了仿生超滑表面。首先,采用电化学刻蚀方法在Al表面获得粗糙的微观结构,具体方法如下:Al表面电化学刻蚀在两电极体系中进行,以不锈钢惰性电极作为阴极,Al试样(面积为4.8 cm<sup>2</sup>)作为阳极(两电极之间的间距约3 cm),以0.2 mol/L NaCl溶液作为电解液,在0.4 A的恒电流下刻蚀铝试样30 min,刻蚀后的Al试样用去离子水冲洗以去除表面残留的电解液,并在60 °C下干燥15 min。之后,采用含氟硅烷PFDS对基体表面进行化学修饰,赋予表面低的表面自由能。铝表面低表面能物质的修饰是在PFDS/乙醇溶液中进行,将试片浸泡在1%(体积分数)PFDS/乙醇溶液中15 min,取出后立即置于120 °C烘箱中处理1 h。最后,选用与水相不相溶,但与低表面自由能表面具有较强亲和力的全氟聚醚油作为油相物质,填充至表面微观结构中。具体为,用微量注射器向处理后铝试样表面上滴加10 μL全氟聚醚油,并将试样以20°的倾斜角度,静置2 h,让多余的全氟聚醚油流出表面,获得稳定的仿生超滑表面。

材料表面的微观形貌通过日立S-3400N扫描电子显微镜(SEM)观察。试样表面组成采用ESCALAB 250 X射线光电子能谱仪(XPS)进行表征,采用BX51荧光显微镜对材料表面附着微生物量进行表征;材料表面润湿性由JC2000C1接触角测量仪表征。

研究中使用的硫酸盐还原菌(SRB, *Desulfovibrio* sp.)分离自渤海海泥,培养基配制方法为在1 L

陈海水中加入 0.5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 1 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0.1 g  $\text{CaCl}_2$ , 2 g  $\text{MgSO}_4$ , 0.5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 mL 乳酸钠和 1 g 酵母粉, 并在 121 °C 高压蒸汽灭菌锅灭菌 20 min, 冷却至室温后即可接种 SRB。将在培养基中培养 36~48 h (对数生长期) 的 SRB 从培养基中离心分离后加入含有 2 g/L  $\text{MgSO}_4$  和 0.5 g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的无菌海水中, 作为后续实验的测试菌液。为保证实验结果的可比性, 调节 SRB 的加入量, 保证每瓶测试菌液在 600 nm 波长下溶液的光密度 ( $\text{OD}_{600}$ ) 均为 0.1, 以保证不同测试菌液中 SRB 浓度的一致性。

SRB 附着密度测试实验在 250 mL 烧杯中进行, 试样垂直于液面固定在烧杯壁上, 将配置好的测试菌液倒入烧杯中, 保证试样表面被完全浸没在测试菌液中。向体系中通入除菌的  $\text{N}_2$  约 30 min, 以除去体系中的  $\text{O}_2$ , 之后将烧杯密封。本实验分析了静止和流动两种环境中试样表面 SRB 附着情况。静止状态的模拟是直接将实验装置置于 30 °C 恒温培养箱中; 而流动环境的模拟是将烧杯置于 30 °C 的恒温摇床内, 摇床转速为 200 r/min, 根据烧杯半径估算, 在模拟动态环境中材料表面海水流速为 0.4 m/s。

对在含 SRB 海水中浸泡不同时间(1, 14 和 28 d) 的试样进行荧光显微镜观察, 分析不同表面 SRB 的附着密度。由于本研究中所获得的仿生超滑表面基体微观结构粗糙, 难以通过荧光显微镜观察其表面的 SRB 附着量。因此, 在本实验中, 将浸泡后的试样裁剪一定面积, 并将其置于盛有 3 mL 灭菌海水的 5 mL 离心管中, 利用超声粉碎机在冰浴的条件下超声 3 次, 每次 45 s, 停顿 45 s, 经过上述超声步骤后, 材料表面附着的 SRB 从表面脱离进入溶液。为分析溶液中 SRB 的数量, 取 1 mL 上述溶液加入到一定量的灭菌海水中稀释, 震荡混匀后, 加入 30  $\mu\text{L}$  的 4', 6-二脒基-2-苯基吡啶 (DAPI) 溶液对稀释溶液中 SRB 染色 10 min, 并对溶液进行过滤, 将染色后的 SRB 过滤至滤膜上。之后将过滤有 SRB 的滤膜放置在载玻片上, 用荧光显微镜观察分析不同滤膜表

面 SRB。采用计数的方法对荧光显微镜观察到的滤膜表面 SRB 的量进行分析, 并依据实验操作过程中菌液稀释浓度、试样与滤膜面积比例等关系, 对滤膜表面 SRB 附着量进行转换处理, 进而换算得到不同材料表面的 SRB 附着密度。

采用 920C 电化学工作站对不同材料进行电化学测试, 电化学测试在三电极体系中进行, 以测试试样为工作电极, 铂片为对电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3MKCl) 为参比电极。电化学阻抗 (EIS) 测试在开路电位下进行, 测试频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 振幅为  $\pm 10$  mV, 测试数据采用 Zsim-pwin 软件拟合分析。极化曲线测试的扫描速率为 0.5 mV/s。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面的微观形貌和润湿性能

采用电化学刻蚀获得的金属铝表面微观形貌如图 1 所示。经过电化学刻蚀后, Al 表面变得十分粗糙 (图 1a)。在较高放大倍数下观察, 发现材料表面分布着不规则矩形状结构的凹坑, 尺寸在 3~5  $\mu\text{m}$  左右 (图 1b)。该粗糙结构可为油相物质在表面的粘附提供更大的接触面积, 满足仿生超滑表面制备的第一个条件。图 2 为经过电化学刻蚀和表面氟硅烷修饰后的 Al 表面 XPS 测试结果。由表面全谱扫描结果 (图 2a) 可以看出, 基体材料表面主要由 F、C、Al、Si 和 O 组成。F 和 Si 的存在证实含氟硅烷修饰到 Al 表面, 对 Al 2p 轨道扫描结果分析证实, 在 75.6 eV 和 73.0 eV 出现的特征峰分别对应 Al 的氧化物和单质 Al 的特征峰<sup>[1]</sup> (图 2b), 表面 Al 的氧化物主要来自于表面处理过程中 Al 的自然氧化。出现在 689.0 eV 处的特征峰证实表面存在  $-\text{CF}_3$  基团 (图 2c), 进一步证实 Al 表面形成 PFDS 自组装膜<sup>[2]</sup>, 并赋予基体表面较低的表面自由能。

图 3 为处理前后 Al 表面的水滴接触角照片, 未经处理空白 Al 的接触角仅为  $59.7 \pm 3^\circ$  (图 3a), 表现为亲水性。经过处理后的 Al 表面接触角为  $116.2 \pm 3^\circ$  (图 3b)。且在较小倾斜角 ( $< 10^\circ$ ) 的条件下, 水滴可

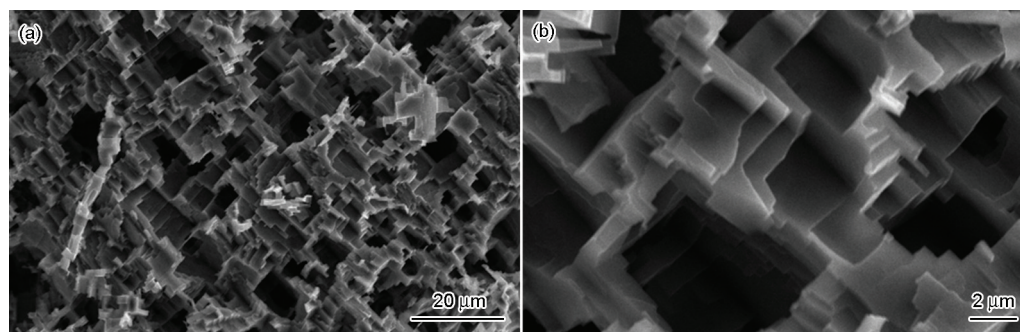


图 1 电化学刻蚀后 Al 基体表面不同倍数下的 SEM 像

Fig.1 SEM images of aluminum after electrochemical etching: (a) low magnification, (b) high magnification



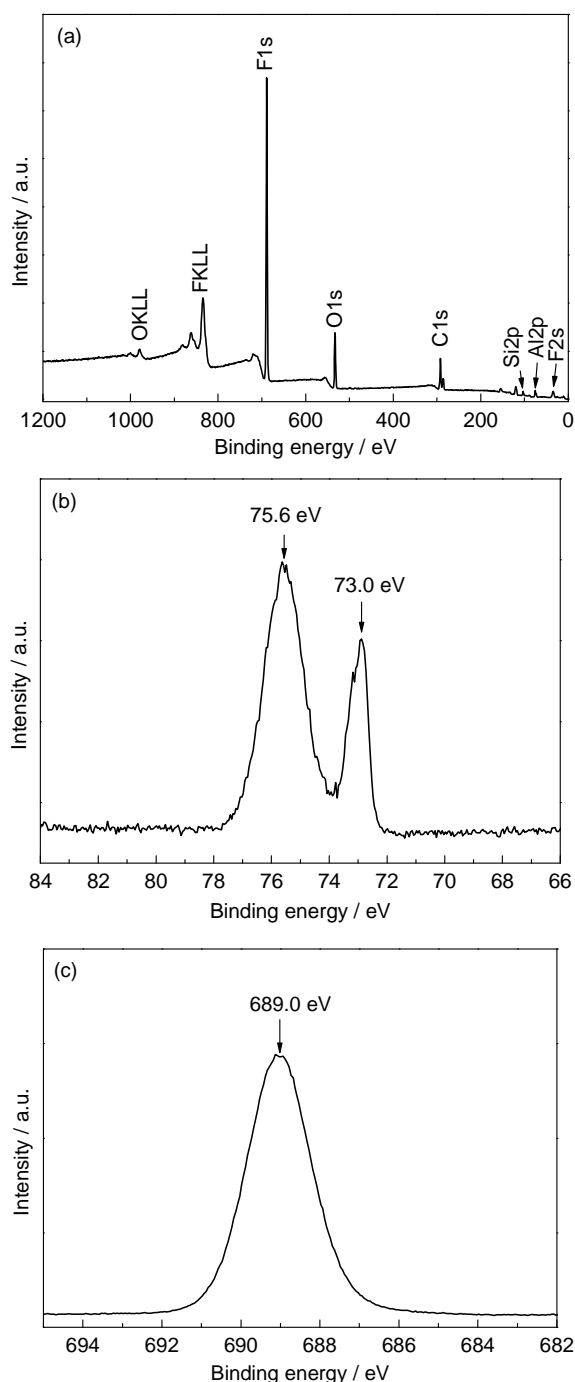


图2 电化学刻蚀及表面修饰后Al表面XPS测试结果

Fig.2 XPS results of aluminum sample after electrochemical etching and surface modification: (a) survey spectrum, (b) Al 2p spectrum, (c) C1s spectrum

以在表面移动 (图4)。将全氟聚醚油滴加至经过PFDS修饰后的粗糙铝表面,由于全氟聚醚油对基体表面具有较好的亲和力,在毛细作用力的作用下,全氟聚醚油渗入到表面的粗糙微观结构中,并在基体表面形成一层连续的、稳定的油膜。由于基体表面对全氟聚醚油的亲和力远大于对水的亲和力,且全氟聚醚油与水相不相溶,超滑表面的全氟聚醚油膜很难被水相取代,因此,在微小的重力分量作用下,

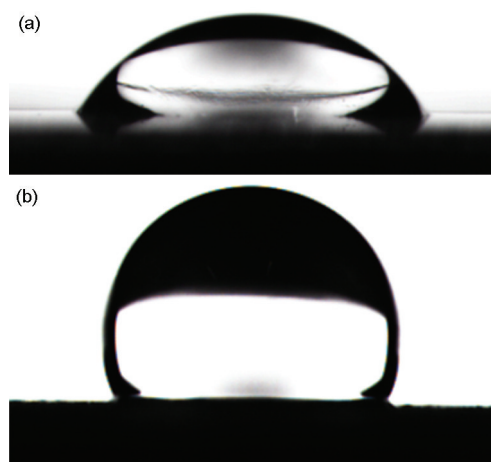


图3 处理前后Al表面水滴接触角照片

Fig.3 Photographs of water droplet on aluminum samples before (a) and after (b) modification

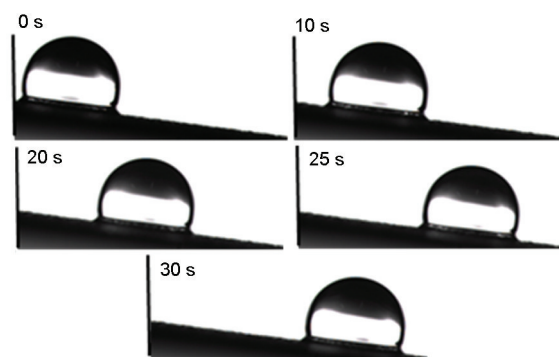


图4 水滴在倾斜的仿生超滑表面的动态行为 (倾斜角 <10°)

Fig.4 Dynamic motion of water droplet on the slippery liquid-infused porous surface with a low tilted angle (<10°)

水滴可在超滑表面上自由运动。

### 3.2 超滑表面特性对SRB附着的影响

3.2.1 静态环境中超滑表面特性对SRB附着的影响 试样浸泡28 d后取出空白Al试样以及超滑表面覆盖试样,对表面SRB附着量进行分析。由于超滑表面的特性来自于表面覆盖的连续的全氟聚醚油膜,为了研究该油膜对微生物附着的影响,将上述两种表面SRB附着结果与经过电化学刻蚀-低表面能修饰两个处理步骤后试样(即未注入全氟聚醚油膜的试样)表面SRB附着结果进行了比对。图5为在含SRB静态海水中浸泡28 d后3种试样(空白Al表面、未注入油膜表面、超滑表面)所对应的滤膜表面荧光显微镜照片。由于在实验操作过程中对溶液中菌量进行了稀释,且滤膜面积与试样面积不相同,图5中滤膜表面SRB附着密度并不是3种试样表面实际的SRB附着密度,但通过3个滤膜表面SRB附着密度的横向比对,可以确定表面特性对

SRB 附着的影响规律。由图 5 可以清楚看到, 在空白表面和未注入油膜的表面所对应的滤膜表面, SRB 的附着密度较大, 而在超滑表面所对应的滤膜表面, SRB 附着密度较小, 证实超滑表面可以有效抑制 SRB 的附着, 这主要归因于表面全氟聚醚油膜的存在。

基于荧光显微镜观察结果, 对不同试样对应的滤膜表面 SRB 附着密度进行统计分析, 并经过换算获得 3 种试样表面实际 SRB 附着密度。浸泡 28 d 后, 空白 Al 表面 SRB 附着密度为  $7.21 \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而未注入油膜表面 SRB 附着密度为  $2.19 \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 超滑表面 SRB 附着量最低, 仅为  $3.40 \times 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比空白 Al 表面下降 1 个数量级, 证实超滑表面可以有效抑制 SRB 的附着。这主要是由于超滑表面可以看做是一种“类液体”表面, 无法为细菌的附着提供“锚点”。另外, 随着浸泡时间的延长, 3 种表面 SRB 附着均逐渐增加, 但与其他两种表面相比, 仿生超滑表面 SRB 附着密度的增加量最小, 说明超滑表面具有较好的稳定性。

**3.2.2 动态环境中超滑表面特性对 SRB 附着的影响** 实际海洋环境中存在海流、潮汐等作用, 为证实仿生超滑表面在实际海洋环境中应用的可行性, 对模拟实际海洋动态环境中 (试样表面海水流速约为 0.4 m/s) 3 种材料表面 (空白铝表面、未滴加

油膜表面和仿生超滑表面) SRB 的附着密度进行分析。图 6 为在含 SRB 动态海水中浸泡 28 d 后 3 种试样所对应的滤膜表面荧光显微镜观察照片。与静态环境中结果类似, 滤膜表面 SRB 附着密度的次序依次为空白铝表面 > 未滴加油膜表面 > 仿生超滑表面。

同时, 对动态环境中材料表面 SRB 附着密度进行统计分析, 发现浸泡 28 d 后, 空白铝表面附着量为  $6.45 \times 10^7 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 未注入油膜的表面附着密度为  $5.49 \times 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 仿生超滑表面附着密度最小, 为  $1.29 \times 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 比空白铝表面下降 1 个数量级, 证实超滑表面可以有效抑制动态环境中 SRB 的附着, 且仿生超滑表面在动态环境中可以保持较好的稳定性。另外, 与静态环境中 SRB 附着密度相比, 动态环境中试样表面附着密度普遍下降, 说明动态环境中海水流动对试样表面产生的剪应力, 会减低细菌在材料表面的附着强度和附着量。

### 3.3 仿生超滑表面的耐蚀性能与机制

采用电化学阻抗谱和极化曲线两种方法表征不同试样的耐蚀性。图 7 为空白铝表面在含 SRB 溶液中浸泡 1, 14 和 28 d 后的电化学阻抗测试结果。随着浸泡时间的延长, 容抗弧逐渐降低, 表明材料耐蚀性能逐渐下降。采用图 8 的等效电路对数据进行拟合, 图中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为膜层电阻,  $R_t$  为电荷转

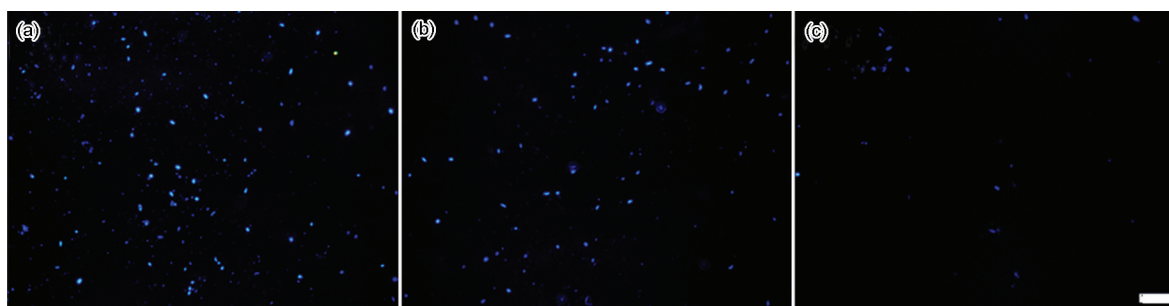


图 5 静态环境中 3 种试样表面对应的滤膜表面荧光显微镜照片

Fig.5 Fluorescence microscope images of the filter membranes that correspond to the three different surfaces after immersion in static environment: (a) bare aluminum, (b) porous surface, (c) slippery liquid-infused porous surface

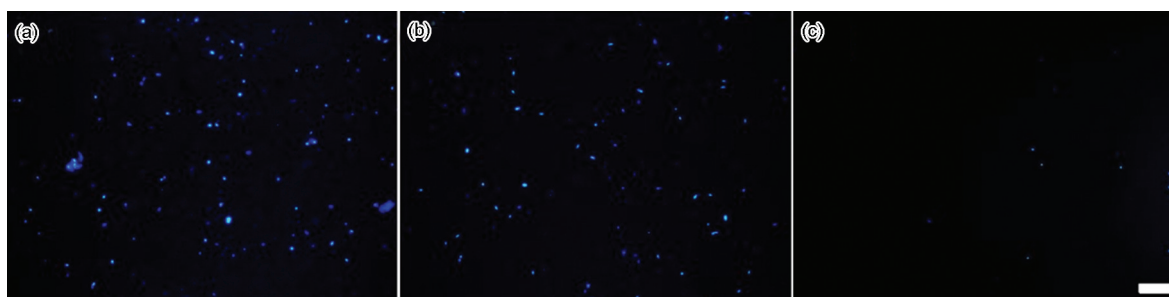


图 6 动态环境中 3 种试样表面对应的滤膜表面荧光显微镜照片

Fig.6 Fluorescence microscope images of the filter membranes that correspond to the three different surfaces after immersion in dynamic environment: (a) bare aluminum, (b) porous surface, (c) slippery liquid-infused porous surface

移电阻,  $CPE_r$ 和 $CPE_{dl}$ 为用于模拟铝表面氧化膜电容和双电层电容的恒相位角元件,其定义为<sup>[13]</sup>:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$

其中,  $Z_{CPE}$ 为恒相位角元件的阻抗;  $\omega$ 为角频率;  $Y_0$

和 $n$ 为恒相位角元件的两个常数,其中, $n$ 在0到1之间变化,表示弥散效应的程度,当 $n=1$ 时,为一个理想电容,当 $n=0$ 时,为纯电阻。

图9示出了仿生超滑表面在含SRB静态海水中浸泡1, 14和28 d后的电化学阻抗测试结果。采用图10所示等效电路对数据进行拟合,在等效电路中, $R_s$ 为溶液电阻, $R_f$ 为膜层电阻, $R_t$ 为电荷转移电阻, $CPE_r$ 和 $CPE_{dl}$ 为用于模拟膜层电容和双电层电容的恒相位角元件。

图11示出未注入油膜表面在含SRB静态海水

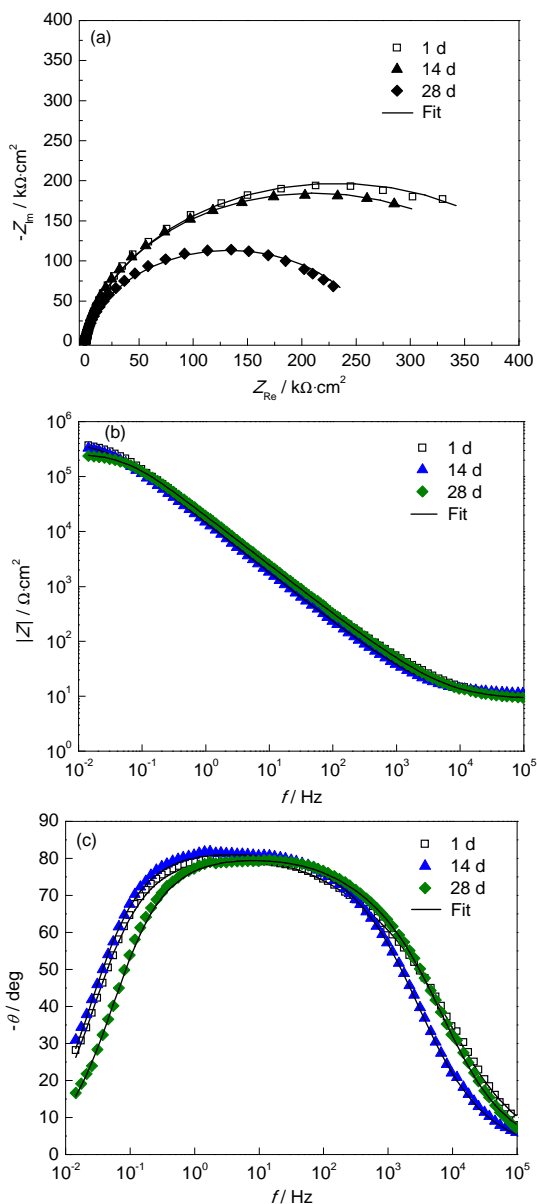


图7 空白Al在含SRB静态海水中浸泡不同时间的EIS测试结果

Fig.7 EIS results of bare aluminum after immersion in static seawater with SRB: (a) Nyquist plots, (b) Bode- $|Z|$  vs frequency plots, (c) Bode-phase angle vs frequency plots

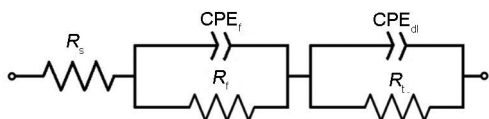


图8 用于模拟空白试样电化学阻抗测试结果的等效电路

Fig.8 Equivalent circuit that simulates the EIS results of bare sample

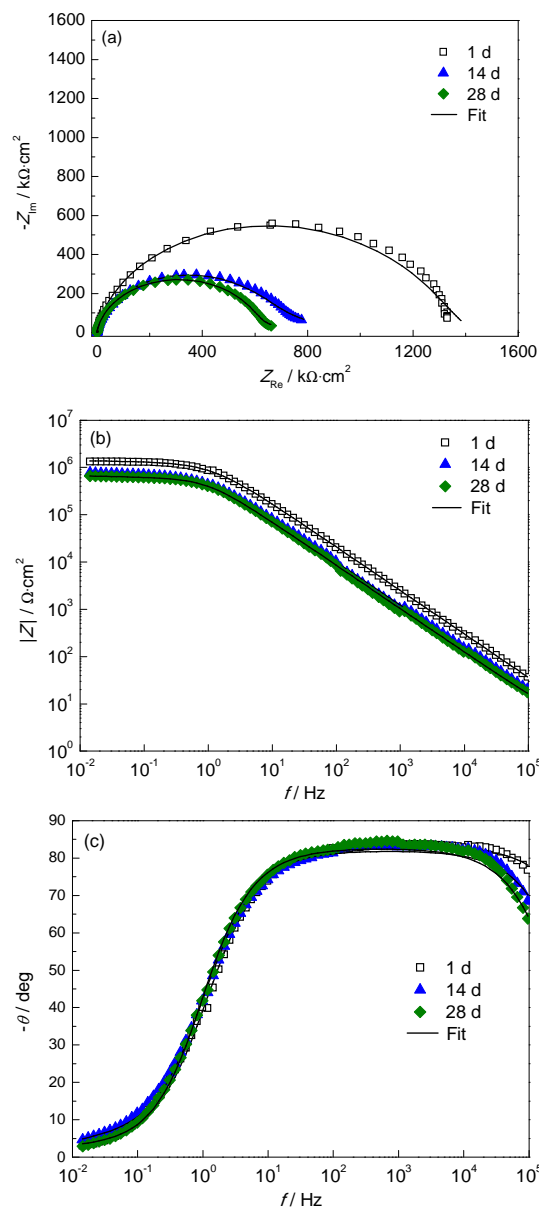


图9 仿生超滑表面在含SRB静态海水中浸泡不同时间的EIS测试结果

Fig.9 EIS results of slippery liquid-infused porous surface after immersion in static seawater with SRB: (a) Nyquist plots, (b) Bode- $|Z|$  vs frequency plots, and (c) Bode-phase angle vs frequency plots

中浸泡 1, 14 和 28 d 后的交流阻抗测试结果。由 Bode 图可以看出, 浸泡不同时间的试样表面的电化学阻抗谱图表现为不同的特征 (图 11c)。对浸泡 1 d 的试样电化学阻抗测试结果采用图 10 等效电路拟合, 其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为疏水膜层电阻,  $R_t$  为电荷转移电阻,  $CPE_f$  和  $CPE_{dl}$  为用于模拟表面疏水膜电容和双电层电容的恒相位角元件。而当浸泡时间增长至 14 和 28 d, 采用图 8 等效电路拟合, 其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为疏水膜层电阻,  $R_t$  为电荷转移电阻,

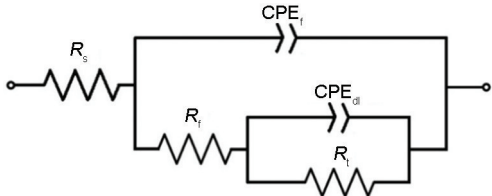


图 10 用于拟合超滑表面电化学阻抗测试结果的等效电路  
Fig.10 Equivalent circuit that simulates the EIS results of slippery liquid-infused porous surface

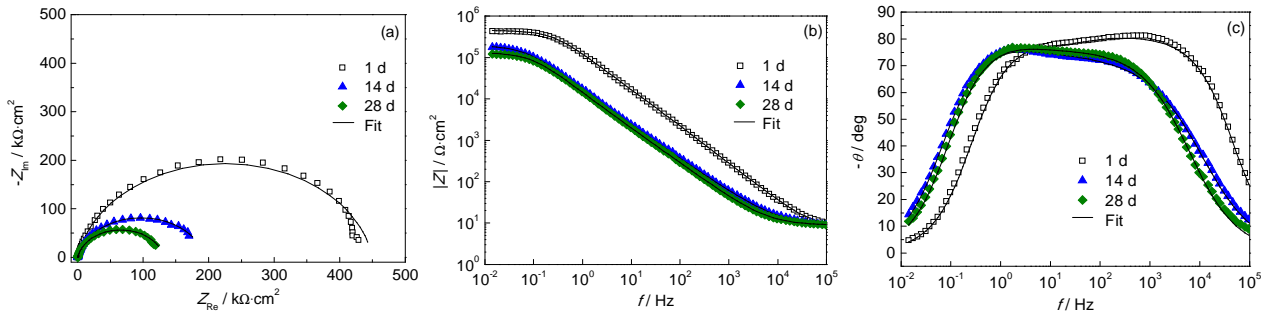


图 11 未注入油膜表面在含 SRB 海水中浸泡不同时间的 EIS 测试结果  
Fig.11 EIS results of porous surface after immersion in static seawater with SRB: (a) Nyquist plots, (b) Bode- $|Z|$  versus frequency plots, (c) Bode-phaseangle vs frequency plots

表 1 3 种试样在含 SRB 的海水中浸泡不同时间的电化学阻抗谱拟合结果

Table 1 Electrochemical parameters obtained from the EIS results of three different samples after immersion in seawater for different time

Sample	Immersion time / d	$R_s$ $k\Omega \cdot cm^2$	$CPE_f$		$R_f$ $k\Omega \cdot cm^2$	$CPE_{dl}$		$R_t$ $k\Omega \cdot cm^2$
			$Y / \Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \cdot 10^{-6}$	$n$		$Y / \Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2} \cdot 10^{-6}$	$n$	
Bare aluminum	1	8.29	360	0.57	0.5524	10.2	0.90	463.1
	14	10.4	1220	0.51	0.5241	12.8	0.91	422.9
	28	8.67	553	0.57	0.2950	9.87	0.90	266.4
Slippery liquid infused porous surface	1	3.20	0.406	0.34	689.0	0.126	0.92	765.9
	14	4.15	9.50	0.50	246.0	0.283	0.91	642.3
	28	5.34	33.8	0.52	124.8	0.315	0.92	607.6
Porous surface	1	8.47	1.32	0.90	80.60	0.196	0.90	369.3
	14	8.02	186	0.62	0.6970	11.3	0.89	192.8
	28	8.72	201	0.66	0.5480	13.1	0.90	130.8



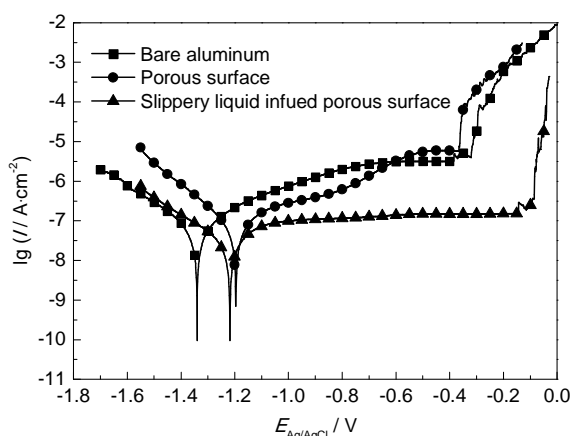


图12 3种材料在静态含SRB海水中浸泡28 d后的极化曲线测试结果

Fig.12 Polarization curves of three different samples after immersion in static seawater with SRB for 28 d

后的极化曲线测试结果。由图可以看出,与空白Al试样相比,仿生超滑表面覆盖试样的阳极极化电流密度下降1个数量级。另外,值得注意的是,与空白Al试样相比,仿生超滑表面覆盖试样的击穿电位正移约0.2 V,结合前期电化学阻抗测试结果证实超滑表面可有效抑制基体的腐蚀过程。与空白Al表面相比,未注入油膜表面的阴极极化电流密度增加,这可能是由于电化学刻蚀处理导致试样的实际面积增加。同时,阳极极化电流密度略有减少,说明该表面可在一定程度上抑制基体Al的阳极溶解,这主要是由于Al表面修饰的含氟硅烷自组装膜对基体所起的防护作用。但是与超滑表面相比,未注入油膜的表面的极化电流密度增加,说明全氟聚醚油膜的存在对基体的腐蚀起到一定的抑制作用。由于全氟聚醚油与水相不互溶,全氟聚醚油膜有效地将腐蚀性介质和基体隔离,降低基体发生腐蚀电化学反应的可能性。

#### 4 结论

(1) 采用电化学刻蚀-低表面能修饰-全氟聚醚油注入三步法在金属铝表面制备了仿生超滑表面,水滴在所制备超滑表面的滚动角 $<10^\circ$ 。且在含硫酸盐还原菌的海水中具有较好的稳定性。

(2) 在动态和静态海水环境中浸泡28 d后,仿生超滑表面硫酸盐还原菌附着密度比空白试样表面附着密度降低1个数量级以上,证实超滑表面可以有效抑制硫酸盐还原菌的附着,这是由于超滑表

面作为一种“类液体”表面,无法为细菌的附着提供“锚点”。

(3) 仿生超滑表面可以有效抑制硫酸盐还原菌所致基体铝的腐蚀,这主要归因于全氟聚醚油膜对腐蚀性介质和基体的隔离作用。由于全氟聚醚油与水相不相溶,海水等腐蚀性介质难以穿过全氟聚醚油膜向基体渗透,降低基体发生腐蚀电化学反应的可能性。

#### 参考文献

- [1] Little B, Wagner P, Mansfeld F. An overview of microbiologically influenced corrosion [J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(12): 2185
- [2] Naguib A, Mansfeld F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 47(13/14): 2319
- [3] Walsh D, Pope D, Danford M, et al. The effect of microstructure on microbiologically-influenced corrosion [J]. *JOM*, 1993, 45(9): 22
- [4] Lee W, Lewandowski Z, Nielsen P H, et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: a review [J]. *Biofouling*, 1995, 8(3): 165
- [5] Hamilton W A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion [J]. *Annu. Rev. Microbiol.*, 1985, 39: 195
- [6] Mirna U M, Ashutosh T, Luis F A H. A neuro-fuzzy knowledge-based model for the risk assessment of microbiologically influenced corrosion in crude oil pipelines [J]. *Corrosion*, 2014, 70(11): 1157
- [7] Wong T S, Kang S H, Tang S K, et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity [J]. *Nature*, 2011, 477: 443
- [8] Epstein A K, Wong T S, Belisle R A, et al. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance [J]. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2012, 109(33): 13182
- [9] Xiao L L, Li J S, Mieszkina S, et al. Slippery liquid-infused porous surfaces showing marine antibiofouling properties [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2013, 5: 10074
- [10] Kim P, Wong T S, Alvarenga J, et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 6569
- [11] Madaan N, Diwan A, Linford M R. Fluorine plasma treatment of bare and nitrilotris (methylene) triphosphonic acid (NP) protected aluminum: an XPS and ToF-SIMS study [J]. *Surf. Interface Anal.*, 2015, 47: 56
- [12] Zhang X, Zhang P, Wu Z, et al. Facile fabrication of stable superhydrophobic films on aluminum substrate [J]. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47(6): 2757
- [13] Wang P, Lu Z, Zhang D. Slippery liquid-infused porous surfaces fabricated on aluminum as a barrier to corrosion induced by sulfate reducing bacteria [J]. *Corros. Sci.*, 2015, 93: 159